

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-145386

(43)Date of publication of application : 13.11.1979

(51)Int.Cl.

C09K 11/24  
// H01J 29/20

(21)Application number : 53-053150

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 02.05.1978

(72)Inventor : TODA TAKAO  
HOSOMI FUMIO  
FUKUDA YOJI  
NITTA KOJI

## (54) PRODUCTION OF ZINC SILICATE PHOSPHOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: A mixture essentially consisting of zinc compound and silicic acid of specific diameter range is sintered and activated, thereby to provide a zinc silicate phosphor of large grain size with little scattering and great light transmissivity.

CONSTITUTION: Zinc compound (e.g. zinc oxide) and silicic acid of grain diameter 6 to 100 $\mu$ m are mixed in atomic ratio of 2:1.0 to 3.5. The mixture is added with Mn compound (e.g. manganese carbonate) as activator in atomic ratio of Zn to Mn being 1:0.005 to 0.05. The resulted mixture is added with water and mixed in wet, then fired at 1300° C for two hours and crushed. The firing and crushing are repeated 3 to 4 times so that zinc compound and silicic acid are completely reacted, synthesizing a nearly white and transparent large grain zinc silicate phosphor. such phosphor is coated on glass plate 21, providing a small number of scattering radiated light 22 by grains 23, and yielding effective light radiation 22.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-145386

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 09 K 11/24 //  
H 01 J 29/20

識別記号 ⑥日本分類  
13(9) C 114.2  
99 F 6

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)11月13日  
7003-4H  
7525-5C

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭珪酸亜鉛蛍光体の製造方法

⑰特 願 昭53-53150

⑱出 願 昭53(1978)5月2日

⑲発 明 者 任田隆夫  
門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内  
細見文雄  
門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

⑲発 明 者 福田洋二

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

同

新田恒治

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

⑳出 願 人 松下電器産業株式会社  
門真市大字門真1006番地

㉑代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

珪酸亜鉛蛍光体の製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 亜鉛化合物および珪酸を主成分とする混合物を焼成、活性化することにより、珪酸亜鉛蛍光体を合成するに際し、上記珪酸としてその粒径が6~100 $\mu$ mのものを使用することを特徴とする珪酸亜鉛蛍光体の製造方法。

(2) 亜鉛化合物と珪酸とを、原子比で、亜鉛原子2に対して珪素原子を1.0以上、3.6未満の割合で混合することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の珪酸亜鉛蛍光体の製造方法。

(3) 亜鉛化合物として、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、硫酸亜鉛、もしくは硫化亜鉛、またはそれらの2種以上を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の珪酸亜鉛蛍光体の製造方法。

(4) 活性剤であるマンガ化合物を原子比で亜鉛原子1に対してマンガ原子0.006以上、0.06

未満の割合で含ませることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の珪酸亜鉛蛍光体の製造方法。

(5) 活性剤として炭酸マンガ、塩化マンガ、硫酸マンガ、酸化マンガ、弗化マンガ、臭化マンガ、二酸化マンガ、水酸化マンガ、珪酸マンガ、もしくは硝酸マンガ、またはそれらの2種以上を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第4項記載の珪酸亜鉛蛍光体の製造方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は珪酸亜鉛蛍光体の製造方法の製造方法にかかり、特に光の散乱が少なく、透過性が大なる粒径の大きい珪酸亜鉛蛍光体を製造するための方法を提供するものである。

従来、珪酸亜鉛蛍光体は、酸化亜鉛や炭酸亜鉛等の亜鉛化合物と珪酸微粉末、および重量百分率で0.1~5%程度のMnを混合、焼成することにより、合成されている。このようにして合成された珪酸亜鉛蛍光体は、その粒径が5 $\mu$ m以下であり、5 $\mu$ m以上の粒径を有する結晶粉末を合成す

ることは困難であると考えられていた。

このような微粉末蛍光体を、たとえば第1図に示すように、ガラス板11に20 $\mu$ mの厚さに塗付し、塗付面側から電子線または紫外線を照射した場合、放射された光12は、粒子13間で数回以上散乱された後、ガラス板11に到達する。そのため、有効に放射光を取り出すことができない。

本発明による大粒径珪酸亜鉛蛍光体を使用し、ガラス板21上に同様の塗付を行なった場合、第2図に示すように粒子23による放射光22の散乱回数が少なく、有効に放射光22を取り出すことができる。第3図のようにメタルバック24の反射を利用すると、反射効果と粒子23の光透過性により、さらに明るさの増大が期待できる。

従来、珪酸亜鉛蛍光体は微粉末状のものしか合成することができず、本発明におけるような大粒子を合成すること、得られた粒子による蛍光体の放射効率が低いことについては全く知られていない。

発明者は大粒径蛍光体を使用することを試み、

焼成条件としては、たとえば1300℃、2時間とした。この状態では未反応酸化亜鉛が残っており褐色に着色している。そのため、粉碎、焼成を3~4回繰り返すことにより、酸化亜鉛はすべて珪酸と反応し、白色透明に近い大粒子珪酸亜鉛蛍光体を合成することができた。この場合でも、粒子の中心部分が珪酸のまま応答せずに残っていたけれども、電子線または紫外線を照射したときの発光効率が、粒子の中心部分に未反応珪酸があっても、それによって影響を受けるようなことはなかった。

第4図は上述のようにして作った蛍光体を走査形電子顕微鏡で撮影した写真である。比較のため、第1図にこれまで使用されている蛍光体の電子顕微鏡写真を示す。両図を比較してみると明らかに、本発明の方法によれば非常に粒径の大きな珪酸亜鉛蛍光体を得ることができる。

上記実施例では、亜鉛化合物として酸化亜鉛を使用した場合について述べたが、それ以外に、炭酸亜鉛や水酸化亜鉛、硫酸亜鉛、硫化亜鉛を使用

その合成法を検討した結果、透明に近い大粒径珪酸から出発して散乱が少なく、光透過性の大きな大粒径珪酸亜鉛蛍光体の得られることを見出した。珪酸粉末は、板状あるいは球状などのいずれの形状のものも合成されている。蛍光体の焼成方法および混合比を考えることにより、発光効率が従来のものに劣らないものが得られることはいうまでもないことである。なお、珪酸の粒径を本発明において6~100 $\mu$ mに限定したのは次の理由による。粒径6 $\mu$ mより小さくなると、前述のように蛍光体粒子による散乱効果が大きいので好ましくない。粒径が100 $\mu$ mよりも大きくなると、その塗付が困難なため実用的でない。

以下、実施例をあげて、本発明の方法を詳述する。

粒径が約20 $\mu$ mの珪酸2モルと酸化亜鉛2モル、炭酸マンガシ0.01モルに水を加えて、ボールミルでよく湿式混合した。このとき、水に代えてメタノール、エタノール、アセトンなどを使用してもよい。混合物を乾燥させてから焼成した。

しても同種の蛍光体を製造することができる。また、得られる珪酸亜鉛蛍光体の粒子の大きさは、珪酸粒子の大きさによってのみ決定され、亜鉛化合物粒子の大きさには影響されない。

亜鉛化合物と珪酸の混合比は、原子比で亜鉛原子2に対して珪素原子が1未満である場合、亜鉛化合物が未反応のまま残り、それがマンガシと反応して褐色に着色し、発光強度が低下する。原子比で亜鉛原子2に対して珪素原子が2.6以上である場合、合成される珪酸亜鉛の量が少なく、発光強度が低下する。したがって、混合比は、亜鉛原子2に対して珪素原子1.0以上、3.6未満が最適である。

珪酸亜鉛蛍光体の合成時、焼成温度が1000℃より低いと、合成に長時間を要し、あまり実用的でない。また、珪酸が溶融するような高温では、所望の粒子径の珪酸亜鉛蛍光体を合成することができないので、焼成温度は珪酸の溶融温度より低くしなければならない。

実施例では活性剤として炭酸マンガシを使用し

特開昭54-145386(3)

陰極線管に比べて高い輝度のものを實現することが出来る。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は螢光体粒子径が異なるときの放射光の散乱状態の差異を説明するための図である。第4図は本発明の方法によって得られた珪酸亜鉛螢光体の一例を示す電子顕微鏡写真、第3図は従来の珪酸亜鉛螢光体の電子顕微鏡写真である。第5図は本発明の方法によって得られた螢光体をガラス板上に塗布し、それにアルミバックした状態を示す図である。

21 ..... ガラス板、22 ..... 放射光、23 ..... 螢光体粒子、24 ..... アルミバック。

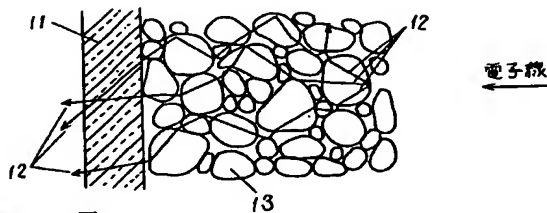
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

たが、これ以外に塩化マンガン、硫酸マンガン、酸マンガン、硝酸マンガン、弗化マンガン、臭化マンガン、二酸化マンガン、水酸マンガン、ならびに珪酸マンガン、さらには複数種の組合せを使用しても、同様の効果が得られる。また、活性剤を珪酸亜鉛螢光体合成時に亜鉛化合物および珪酸とともに添加してから焼成したが、珪酸亜鉛を合成したのち活性剤を添加し、再焼成を行なってもよい。活性剤であるマンガン化合物の量は、亜鉛原子1に対して、マンガン原子0.005以上、0.05未満の領域で高輝度のものが得られた。

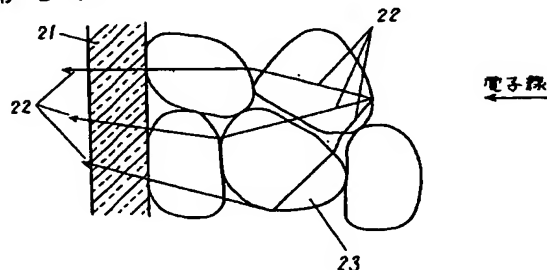
このようにして製造した粒子径が20 $\mu$ m程度の螢光体を、第5図に示すように、ガラス板21の表面に1cmにつき40mgの割合で塗布し、その上にアルミバック24を形成して、30KVの電子線で励起させたと、従来の微粒子螢光体を使用して同じ条件で螢光膜を形成したときと比べて、50~100%の輝度の向上が認められた。

これは螢光面としての光透過率が高いためと考えられ、陰極線管等の螢光膜形成に使用して、従来の

第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

